

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-500124

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)1月5日

(51) Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 12/08	M J T	7211-4 J	
8/00	M J D	7308-4 J	
22/06	M L T	7242-4 J	
C 0 8 L 25/00	L E J	9166-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-502749	(71) 出願人	シンベント アクチーセルスカフ ノルウェー国 エヌ-7034 トロンドヘイム (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)7月15日	(72) 発明者	ベルグ, アルビッド ノルウェー国エヌ-7030 トロンドヘイム, エルリング スケヤルグソンズ グト, 14
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)1月14日	(73) 発明者	ニルセン, トム-ニルス ノルウェー国エヌ-7053 ランヘイム, フヨルドグロットブ, 15
(86) 国際出願番号	P C T / N O 9 2 / 0 0 1 2 3	(74) 代理人	弁理士 横村 皓 (外3名)
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 0 2 1 1 2		
(87) 国際公開日	平成5年(1993)2月4日		
(31) 優先権主張番号	9 1 1 5 3 7 2 . 6		
(32) 優先日	1991年7月16日		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), AU, BR, CA, FI, JP, NO, US		

最終頁に続く

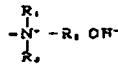
(54) 【発明の名称】 分散液の製造法及びポリマー粒子の製造法

(57) 【要約】

分散された態様に凝縮したポリビニル種粒子をイオン化用液体を用いて膨潤させる分散液の製造法にして、該種粒子は、該種粒子をイオン化用液体により膨潤させて液滴の分散液を形成する共有結合したイオン化可能な基を含有し、膨潤後に得られる液滴は該種粒子の容積の少なくとも5倍の容積を有する、前記分散液の製造法。該イオン化用液体は重合可能なモノマーであるか、又は該モノマーを含有するものであってもよいし、或いはそのようなモノマーが仕込まれるものであってもよい。該モノマーの重合は膨潤中又は膨潤後に液滴中で行われてポリマー粒子を形成する。

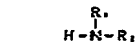
測 定 の 範 囲

1. 分散された塩かに取込んだポリビニル塩粒子をイオン化剤溶液を用いて脱塩させる分散液の製造法にして、該塩粒子は、該塩粒子を塩イオン化剤溶液により脱塩させて脱塩の分散液を形成する共有結合したイオン化可能な基を含有し、該塩液に得られる塩液1当量塩子の容積の少なくとも5倍の容積を有する、取込分散液の製造法。
2. 前記の、該塩液に得られる塩液が該塩子の容積の少なくとも10倍の容積を有する、請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 前記ポリビニル塩粒子が、一官能性ビニルモノマーと架橋用の多官能性ビニルモノマーとを、該多官能性ビニルモノマーをモノマーの総重量基準で0.01〜3重量%の量で添加して共重合させることによって製造される、請求の範囲第1〜2項のいずれか1項に記載の方法。
4. 前記ポリビニル塩粒子がスチレン又はスチレン誘導体と架橋用の多官能性ビニルモノマーから製造される、請求の範囲第1〜3項のいずれか1項に記載の方法。
5. 前記塩粒子中のイオン化可能な基がスルホン基(−SO₃[−]H⁺)又はスルホン酸の塩である、請求の範囲第1〜4項のいずれか1項に記載の方法。
6. 前記スルホン基が、該塩子を製造するためにスルホン基を芳香族環に共重合して有する一官能性芳香族ビニルモノマーを用いることによって該塩子に組み込まれる、請求の範囲第5項に記載の方法。
7. 前記スルホン基が芳香族環のスルホン化による塩粒子の後処理によって該塩子に組み込まれる、請求の範囲第5項に記載の方法。
8. 前記塩粒子中のイオン化可能な基が式

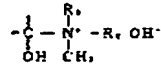


(式中、R₁、R₂及びR₃はアルキル基である。)

のものから選択される、請求の範囲第1〜4項のいずれか1項に記載の方法。



のアニオンとの反応、続いて、両方ならば、沃化メチルとの反応、続いて



をもたらず沃化アルカリとの反応で



(式中、R₁及びR₂はアルキル基である。)

に酸化させる、請求の範囲第15項に記載の方法。

18. 前記塩粒子を、該塩子を脱塩させるイオン化剤溶液に分散させる、請求の範囲第1〜7項のいずれか1項に記載の方法。
19. 前記塩粒子を脱塩させるイオン化剤溶液が水である、請求の範囲第1〜18項のいずれか1項に記載の方法。
20. 前記イオン化剤、該剤性液体が強いチオオン基強弱性を有する非プロトン系液体である、請求の範囲第1〜18項のいずれか1項に記載の方法。
21. 前記脱塩性液体がDMSOである、請求の範囲第20項に記載の方法。
22. 前記塩粒子を非脱塩性液体に分散させ、得られた分散液に脱塩性液体を仕込んで非脱塩性液体に分散されたイオン化剤溶液で脱塩された塩粒子より成る溶液を形成させる、請求の範囲第1〜19項のいずれか1項に記載の方法。
23. 前記塩粒子を脱塩させて脱塩を形成するイオン化剤溶液性液体が重合可能なモノマーであるか、又は該モノマーを含有するものであるか、或いはそのようなモノマーが仕込まれるものであり、そして該モノマーの重合を脱塩中又は脱塩後に該溶液中で行ってポリマー粒子を形成する、請求の範囲第1〜22項のいずれか1項に記載の方法。
24. 前記重合を重合の触媒として作用する該塩子上のイオン化可能な基により行う、請求の範囲第23項に記載の方法。

特 許 平 7-500124 (2)

9. 前記塩粒子が、第一溶液でクロロメチルステレンと多官能性ビニルモノマーから塩粒子を製造し、得られたポリマー中のクロロメチル基を第二溶液で式



(式中、R₁、R₂及びR₃は請求の範囲第8項に与えられた意味を有する。)の化合物と反応させ、続いて沃化アルカリと反応させることによって製造される、請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 前記塩粒子が、イオン化可能な基がカルギンル基である塩粒子を有するべくアクリル酸又はその誘導体と架橋用の多官能性ビニルモノマーから製造される、請求の範囲第1〜9項のいずれか1項に記載の方法。
11. 前記塩粒子がアクリル酸又はその誘導体と多官能性ビニルモノマーとを有する状態で重合させることによって製造される、請求の範囲第10項に記載の方法。
12. 前記塩粒子が、アクリル酸エステルと多官能性ビニルモノマーとを重合し、続いて該エステル基を加水分解してカルギンル基を有えることによって製造される、請求の範囲第10項に記載の方法。
13. 前記塩粒子が、無水アクリル酸と多官能性ビニルモノマーとを非プロトン系溶液中で重合し、続いて該無水酸基を加水分解してカルギンル基を有えることによって製造される、請求の範囲第10項に記載の方法。
14. 前記塩粒子が、無水マレイン酸及び/又は無水フマル酸を一官能性ビニルモノマー及び多官能性ビニルモノマーと非プロトン系溶液中で重合し、続いて該無水酸基を加水分解してカルギンル基を有えることによって製造される、請求の範囲第1〜13項のいずれか1項に記載の方法。
15. エポキシ基を有する塩粒子を製造し、該エポキシ基を用いてイオン化可能な基に酸化させる、請求の範囲第1〜13項のいずれか1項に記載の方法。
16. 前記塩粒子のエポキシ基を重水素化イオンとの反応によりスルホン基に酸化させる、請求の範囲第15項に記載の方法。
17. 前記エポキシ基を該エポキシ基と式

25. 前記塩子上のイオン化可能な基が炭酸塩として作用するものである、請求の範囲第23項及び第24項のいずれか1項に記載の方法。
26. 前記重合が段階的重合である、請求の範囲第22項及び第23項のいずれか1項に記載の方法。
27. 前記モノマーがレソリノールとカルムアルデヒドである、請求の範囲第23〜26項のいずれか1項に記載の方法。
28. 前記モノマーがフルフリルアルコールである、請求の範囲第23〜26項のいずれか1項に記載の方法。
29. 導入された前記モノマーがエポキシ化合物を含有するものである、請求の範囲第23〜26項のいずれか1項に記載の方法。
30. イオン化可能な基を有する塩粒子の非イオン化剤溶液中分散液を脱塩イオン化剤溶液を通して脱塩するモノマー含有イオン化剤溶液と接触させて該塩粒子を脱塩させ、そして重合を行う、請求の範囲第22項に記載の方法。
31. 前記重合を重合の触媒として作用する該塩子上のイオン化可能な基により行ってポリマー粒子を形成する、請求の範囲第30項に記載の方法。
32. 前記塩子上のイオン化可能な基が炭酸塩として作用するものである、請求の範囲第30項及び第31項のいずれか1項に記載の方法。
33. 前記の得られたポリマー粒子を脱塩液に付して脱塩液を形成する、請求の範囲第23〜32項のいずれか1項に記載の方法。
34. 前記塩粒子が請求の範囲第1〜22項のいずれか1項に記載の単分散液及び請求の範囲第23〜33項のいずれか1項に記載の単分散ポリマー粒子を有するべく単分散性である、請求の範囲第1〜33項のいずれか1項に記載の方法。
35. 請求の範囲第1〜22項及び第34項のいずれか1項に記載の方法により製造された溶液の分散液。
36. 請求の範囲第23〜34項のいずれか1項に記載の方法により製造されたポリマー粒子。

● ● ●

分散性の製造法及びポリマー粒子の堅固性

本発明は通常の分岐型にして、新しい重合体としての分子量をイオン化手段により調整することができる樹状分子を用いて、例えば免疫反応重合によるポリマー分子の製造に使用することができ、そのような重合分岐型の製造法、及びそのようにして得られる重合体に関する。

ゼリマー粒子、特にフェノールゼリマーのようなゼリマーに基づく段階重合粒子は従来から反応性基を水に溶解し、得られた溶液を次いで水不溶性の有機液体に分散せよる由り半乳化状態を用いて製造されてきた。その様な重合は、例えば加水によって及び/又は触媒の導入によって開始される。従来、粒子は分離不能、そして溶解性によって水に分散される。

海中水型エマルジョンに基づく方法には幾つかの欠点がある。重量と最終粒子の分離の両方を考慮と配合を組合せさせることを行うことが難しい。もう一つの短点は、配合の調整が適すまいよることである。即ち、重量は海中水型エマルジョンが調整されるに従って増加されるべきである。乾燥量を確保する場合、乾燥を外部の環境用質を適して水道に導入することが必要であるだろう。このような方法は、乾燥を簡単かつ再現可能に制御することが望まれる場合には適当でなく、特に水分散系、即ち粒子が全て同じ寸法のものである場合の系の調整には全く適してない。

本発明は、まず皮膚の分散液を調製し、次いで、ポリマー粒子が所望とされる場合は、それら液面中でモノマーの重合を行うことによって上記の欠点を回避しようとするものである。

しかして、本発明の1つの面によれば、分散された僅かに量施したポリビニル
置換エーモン化脂族体により動機とせる分散液の製造法にて、それら種粒子
がそれらをイオン化脂族体により動機させて流動の分散液を形成する共有結合し
たイオン化可能な基を含有し、脂族体と得られる親液の基が種粒子の表面の少な
くとも一部、特に少なくとも1個の官能基を有する、配分分散の製造法を介し

(London)、1975年)。この方法はモノマーの分解であるが、立体安定剤(stereic stabilizer)の存在に依拠して安定なポリマー配子として沈降する生成ポリマーの溶出ではない有機液体中でモノマーを重合させることである。この方法は多数のモノマーの重合又は重合体中に用いることができる。また液体中に増殖したポリマーの製造も可能になる。

ほとんど全てのモノマーは一官能性のビニルモノマーであり、併せて解離子の
系には少量の多官能性のビニルモノマーを用いることによって重合される。本発
明で説明するところから説明略。例えば多官能性ビニルモノマーの量は、好適
には、ビニルモノマーの総重量基準で、0.01〜1%の範囲である。

「一帯電圧のビニルモノマー」及び「多官能性のビニルモノマー」なる用語は
本明細書ではそれぞれ

- a) 1個の重合可能な二重結合、及び
b) 2個又は3個以上の重合可能な二重結合

を意味するモノマーを記述すべく用いられている。

特に有用な複製塩は、所定の寸法を有する単分散性粒子の製造を可能にするワゲルスタッド (Ugelstad) の活性化膜法 (米国特許-A-第4, 459, 378号) である。

増殖子のイオン化阻害剤中における高度の選択性を持つ共有結合したイオン化可能な基は複製過程で増殖子に導入することができる。イオン化可能な基はまた他の複製に用いられるモノマー中に存在していてもよく、また、必要ならば、これらの基は複製反応中に一時的に保護されていてもよい。適応性なホスホリル化基、ホスホリル化剤又はカルボキシル基のようには、正置アミン又は四置アミンユニットと結合したような構造のなびにこれら高度に反応性の基が共有結合する。

作粒子は、例えば、ジニルベンゼンにより架橋されたスチレンから製造することである。もう一つの例はジニルベンゼンにより架橋されたアクリル酸エステルから非プロトン溶剤中で製造された粒子であって、この場合その陽性粒子をその製造法にアロカリで処理してそのエステル基を加水分解し、遊離酸基に転換される。

種松子を製造する里にもう一つの方途はアクリル酸-酢酸の無水物又は無水マ

被る。

本発明のもう一つの態によれば、共有結合したイオン化可能な基を含む、分断された鎖に置換したポリビニル塩様子を重合可能なモノマーであるか又はそのようなモノマーを含む、既にそのようなモノマーが結合されるイオン化反応性により形成されて成る成分を含む。そして数個又は集積体にもモノマーの重合を促進して行われてポリマー-配子系を形成する。ポリマー-配子の製造法が提供される。

イオン化可能な塩にイオンを生成する（即ち、イオン化する）ことができるものである。即ち、それらは塩はイオンの源として評価することが出来るものである。そのような塩の正知の塩は強酸及び塩基の塩並びにそれらの塩である。これらについては以下において更に説明する。弱酸性塩性でも単離されるイオン化可能な塩は上記のイオン化可能な塩をイオン化するようであり、また、イオン化可能な塩が共有結合されている塩化ナトリウムとイオン化可能な塩により形成されている。

これらの方法において、元々の粒子は、典型的には、最終ポリマー粒子の小さい部分、例えば20重量%未満、好ましくは10重量%未満を吸収するに過ぎない。

過激な塩析はイオン化度減小で高度の凝集を興たす化学的基を可する程かに至る。ポリビニルピロリドンよりなる。

種又は品系の差を有する植物子は極めて限定的であることに加えて、植物群
属全及び近縁植物群全に於いて植物中心としても用いる。

本発明の方法は単分散粒子の懸液に特に適している。

本発明の好適な使用のための触媒は、例えばジニルモノマーを活性媒体での乳化重合、懸濁重合又は二相系重合等の公知の方法を用いてラジカル重合することによって製造することができる。

可成りまたは百散媒体中での分散重合によっても形成することができる。分散重合はK. E. J. バレット(K. E. J. Barrett)によって詳細に説明されている【「可成り媒体中での分散重合(Dispersion Polymerization in Organic Media)」, J. ワイラー・アンド・サンズ社(J. Wiley & Sons), ロンドン

レイン酸及び/又は酢酸ワッフル酸のような混合酸水相の好ブロン系溶液中の
スチレン及び少量のジビニルベンゼンとの共重合を含むもので、最後に生成物を
加水分解する。

水素明の1つの状態において、原子は電子を置かされるべき状態のモノマーが与えられている。又は、別の見方から、イオン化剤溶液により形成された法に行われる。

遊走なモノマーの例にフルフルアルアルコール、フルフルール、フルフルアルアルコール=ホルムアルデヒド、フェノール=フルフラール、フェノール=フルフルアルアルコール、レゾルソール=ホルムアルデヒド、タレゾール=ホルムアルデヒド、フェノール=ホルムアルデヒド、炭素=ホルムアルデヒド、メキシ=ホルムアルデヒド、エボキシ化合物、エボキシアミン化合物及びジイソシアネートとヘリドクロシタ共重合の基がある。

段階成長重合 (step-growth polymerization) の当量重であれば環で連なるモノマー及びモノマー重合物を造り出すことができる。有数の出版社パーガモン・プレス社 (Pergamon Press) が 1989 年に刊行した総合化学一冊 (Comprehensive Polymer Science)、ポリマーの合成、特性、反応及び応用 (The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications)、第 5 巻に収められている。

既知した酸の内部で行われる重合は、好適には、加熱及び/又は触媒で引き起こすことかである。好ましい一つの態様において、重合は酸粒子を構成しているポリマーに共有結合された酸又は塩基の基で触媒される。

そのような酸塩基反応の1つの例として、第一工段で少量のジフェニルペンゼンにより調製されたポリスチレンの微粒子を製造するものがある。微粒子は次に濃硫酸中でスルホン化され、これにより通常芳香族炭酸塩当り約1%のスルホン基が与えられる。

スルホン化された性微子は所定のイオン化環境中でスルホン酸含量と薬種依
て決まる程度まで膨潤する。

特 許 平 7-500124 (4)

例えば、0.1%のジビニル含量を有するスルホン化ポリスチレン微粒子は水中において容積で200倍以上膨潤することから、膨潤した粒子は通常の水中ではほとんど大きな「水」滴となっており、光学顕微鏡ではコントラストを低く保てなければ観察するのが極めて困難である。

イオン化用溶媒は通常水等のプロトン溶媒質であるけれども、イオン化可能な基を有する溶媒の例はフタル酸、ヘキサメチルホスホリド及びN,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン溶媒質中でも達成することからできる。

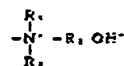
例えば、レゾルシノールとホルムアルデヒドの水溶液をスルホン化微粒子と混合するならば、微粒子はレゾルシノールとホルムアルデヒドとの反応はほとんど無視した粒子内で起こる。反応中、モノマーは粒子内に溶解し、そこで重合反応が起こるものである。

0.1%のジビニルベンゼンで処理された寸法3.5μmの単分散ポリスチレン粒子上にスルホン基を導入すると、寸法が18μmほどのレゾルシノール-ホルムアルデヒドの単分散微粒子の製造を可能とする場合もたらされる。

上記と同様の結果を得る、寸法が18μmの単分散粒子を用いて出発することによって、寸法が60μmの単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子を製造することが可能である。

微粒子重合の例は、スルホン化ホルムアルデヒドポリマー、及びアルカリ性アミン-ホルムアルデヒド重合体の重合である。

触媒を用いる上記の反応は三級アミン又は四級アンモニウムヒドロキシド等の塩基の基を有する微粒子を用いる塩基触媒重合においても同様に適用することができる。式



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はアルキルである。)

の四級アンモニウム基を有する微粒子は、例えば塩基に処理したポリクロロメチルステレンの粒子を製造し、次いでこれら粒子を式

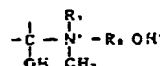


(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は上記と同じである。)

の三級アミンと、最後にアルカリと反応させることによって得ることができる。このような微粒子は、例えばフェノール系化合物の塩基触媒重合に適している。エポキシ基を含有する微粒子も製造することができ、その場合エポキシ基は強い塩基触媒イオンとの反応でイオン化可能な基、例えばスルホン基に転化される。エポキシ基はまたそのエポキシ基と式



のアミンとの反応、同様に塩基に処理したノルボルネンの反応、次いで高



をもたらし、酸触媒アルカリとの反応で



(式中、 R_1 及び R_2 はアルキル基である。)

に転化させることもできる。

本発明の更に他の態様において、微粒子の製造はモノマー反応液の1種又は2種以上により遂行される。ここで、モノマー反応液は触媒液として作用する。イオン化用溶媒としての能力を有するものがよい。

1例はカルボキシ基を有する乾燥微粒子の反応エポキシ化合物による重合である。この場合、重合はエポキシ基と微粒子上の官能基との反応に起因する。グリッドから微粒子の製造はその製造を示すべく与えられるもので、この場合イオン化用溶媒とモノマーとは同じものである。

もう1つの手段は第一工程における乾燥微粒子を非触媒性媒体に分散させるこ

とをなす。次いで、少なくとも1種が微粒子を膨潤させる能力を有する1種又は2種以上の触媒を微粒子に付着して又は懸濁液媒体からの微粒子への拡散により微粒子に導入される。重合反応を遂行するのに必要となるであろう他の成分もそれらが微粒子に重合又は重合中に拡散する速度値に加入することからできる。生じる重合反応は微粒子上の化学的基の触媒効果に依存してもよい。微粒子なくともよい。可能な方法の例はイソシアネートとポリドワキシル化合物との反応及びメチル化合物とアミンとの反応である。

以下に与えられる例においては微粒子が使用されている。引き続いて行われる膨潤及び重合は各粒子において同一であるから、これは最終結果として単分散粒子をもたらす。単分散性は光学顕微鏡で微粒子を研究し、続いて膨潤及び重合を行うのを極めて容易にする。

しかし、単分散粒子には色々な応用に対して大きな一般的欠点がある。知られている限りでは、通常には、例えば乾燥微粒子から製造された所定の寸法を有する単分散粒子を与えるいかなる方法も記載されていない。最終ポリマー粒子の寸法は微粒子の寸法と類似及び使用されるモノマーの量を制御することによって制御することができる。

本発明は、例えば乾燥微粒子を重合することによって極めて多数のモノマーから単分散ポリマー粒子を製造するのを可能にする初めての一般的方法を述べたものであって、そのような粒子は本発明の更にしる1つの特徴をなす。

本発明の更にしる1つの例によれば、特にレゾルシノール-ホルムアルデヒドの粒子に微粒子の製造に際して用いていることが見いだされた。単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の微粒子を、例えば不活性溶媒中、1000℃で行うことによって凍結の単分散微粒子が得られるのである。これらの粒子はまた本発明の更に他の面を構成する。

例1

重- $SO_3^-H^+$ を有する寸法3.5μmの微粒子

0.1重量部のジビニルベンゼンにより処理されたポリスチレンの寸法3.5μmの単分散粒子をウレタースタッフの塩基触媒重合液で処理した。

固形分含量が20%に等しい上記の寸法3.5μmのPS/DVB粒子の未膨

分散液を吸引濾過し、フィルター上でメタノール200mL(2リットル)で洗浄した。これらの微粒子をフィルターから採取し、濃度(95-97%)の500mLに24時間乾燥し、その後分散させた。この分散液を20℃で3時間、次いで100℃で3時間維持した。この単分散液を乾燥した水に注ぎ込み、水で希釈し、そして凍結させた。これらの粒子を氷に再分散させ、そして上記のpH値が8になるまで凍結凍融させた。その最終分散液は固形分含量が9.5%で、直径20μmの凍結した単分散微粒子から成っていた。

例2

重- $SO_3^-H^+$ を有する寸法10μmの微粒子

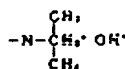
0.1重量部のジビニルベンゼンにより処理されたポリスチレンの寸法10μmの単分散粒子をウレタースタッフの塩基触媒重合液で処理した。

上記の製造法からの乾燥ビーズ6gを容器内で溶解液200mLに分散させ、90℃に7時間加熱した。次いで、このビーズスラリーを冷却し、乾性メタノール3L(リットル)と混合し、そして凍結して乾燥させた。沈降した物質をメタノールでそのメタノール相がほとんど中性のpHを示すようになるまで繰り返し洗浄した。次いで、そのスルホン化された微粒子を真空中で乾燥した。これらの粒子は乾燥状態で凍結したが、氷に再分散させると第一の凍結した単分散微粒子として凍結した。乾燥の水における濃度は7.6%であった。

上記により得られた寸法10μmの乾燥スルホン化微粒子をグリッドメタルステンドに同様に再分散させた。これらの粒子は直径約70μmまで膨潤した。

例3

重



を有する寸法3.5μmの微粒子

0.1重量部のジビニルベンゼンにより処理されたポリクロロメチルステレンの寸法3.5μmの単分散粒子をウレタースタッフの塩基触媒重合液で処理した。

2.0gの水は分散液として採取された上記の粒子5gをトリメチルアミン溶液(37.5%)200mLに混合し、室温で24時間保持した。次に、過剰のトリメチルアミンを真空中で蒸出し、その残りを0.5N NaOH溶液200mLで処理した。最後に、それら粒子を沈降、再分散操作で水により使用したその水が中性になるまで繰り返し洗浄した。沈降の水におけるpHは12.0であった。

例4

低CO₂のHを有する粒径2.7μmの微粒子

粒径3.0μmの単分散ポリ(ブチルアクリレート-ジビニルベンゼン)粒子(DV_B=0.1(重量%)5gを、KOHを1.0g含有する水/2-ブロパノール(4:1)溶液900mLに分散させ、攪拌下で80℃において24時間保持した。この懸濁液を室温まで冷却し、等量のメタノールで希釈し、沈降させた。その粒子をメタノールにより再洗浄してメタノール相のpHが7となるまで繰り返し沈降、沈降させた。最後に、それら粒子をアセトンとヘキサンで洗浄し、約1週間中乾燥させた。粒子の粒径は2.7μmであった。粒子を水に再分散させた。それら粒子は重量として11.8gの収率となった。

例5

レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例1から得た、粒子の乾燥重量が1gに等しいスルホン化された単分散微粒子の分散液1.5gを水1.8L、レゾルシノール2.5g及び3.7%ホルムアルデヒド溶液800gを加えた。この混合物を攪拌下、65℃において2.5時間加熱して粒径1.8μmの単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子を得た。この反応混合物をジオキサンで希釈し、その粒子を一洗濾させた。それら粒子を水相が酸性を含まなくなるまで水への再分散と沈降を繰り返して、最後に、粒子を乾燥乾燥した。

例6

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例1から得た、固形分含量が1gに等しいスルホン化された単分散微粒子の分散液1.5gを水0.9L、レゾルシノール4.5g及び3.7%ホルムアルデヒド

2.0gとの混合物を攪拌下で加えた。50℃で5時間加熱し、粒径5.3μmの粒子が生成されていた。

例11

単分散フルオリアルアルコール粒子の製造

例2から得たスルホン酸基を有する粒径1.0μmの乾燥粒子100mgを少量の水で溶かして濃縮ペーストとした。このペーストをフルオリアルアルコール10mLに攪拌下で分散させ、そして温度を70℃に上げ、その温度で15分間保持することによって重合を保持させた。アセトン中で再分散、沈降を行うことによってその粒子を分離した。最終粒子の粒径は2.4μmであった。

例12

単分散低ホルムアルデヒド粒子の製造

例2から得たスルホン酸基を有する粒径1.0μmの粒子100mgを水1.0gに分散させた。この分散液に原素-ホルムアルデヒドのアルミ(Dyno)1-103)1.0gを加え、この混合物を攪拌下で50~55℃において2時間保持した。粒径5.0μmの単分散粒子を3.7μmの篩上で分離し、これを水で再分散させた。乾燥すると、粒子は4.5μmに収縮した。

例13

メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)からの粒子の製造

例1から得た粒径1.0μmの乾燥粒子0.1gをICI社から得た立定安定剤H-190-332-0.5gを含有するトルエン50gに分散させた。次いで、トルエン50mLとH-190-332-0.5gとの混合物に分散させた水0.7gを加えた。攪拌下でその水は粒子を完全に溶解させた。最後に、トルエン18mLとH-190-332-0.5gとの混合物に分散させたメチレンビス(フェニルイソシアネート)0.18gを加えた。それら粒子は水(イオン交換水)とMDI(イソマー)との反応に起因してCO₂を発生させるから>100μmまで膨張し、その結果粒子を取り巻くポリマーのスキン層が壊れ、中空型を導いた。それら粒子は最終、その最終粒径は約2.2μmであった。

例14

メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)とグリコールからの粒

特許7-500124 (5)

ト溶液1.55gを加えた。この混合物を攪拌下、65℃において2.5時間加熱した。粒子を分離するために例5の操作と同じ操作を行った。得られた粒子の粒径はこの場合も1.8μmで、微粒子の最大粒径を反映していた。

例7

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例2から得た粒径1.0μmの乾燥粒子100mgを水1.80mL、レゾルシノール2.5g及びホルムアルデヒド溶液(37.5%)6.0gを含有する溶液に分散させた。得られた混合物を攪拌下、70℃において1.5時間保持した。反応温度まで加熱した後、それら粒子をその反応混合物から分離し、そしてメッシュで粒径3.7μmの篩上で水で洗浄した。それら粒子は水中で8.8μmの粒径を有していたが、乾燥中では若干収縮して9.1μmとなった。

例8

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例3から得た4微細な基を有する粒径3.5μmの乾燥粒子0.05gを水50mL、レゾルシノール1.5g及び3.7%ホルムアルデヒド溶液4.5gを含有する溶液に分散させた。この混合物を65℃で2時間加熱した。粒径8.2μmの単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子が生成された。

例9

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例3から得た4微細な基を有する粒径3.5μmの乾燥粒子0.05gをトルエン50gに立定安定剤(ICI社から得たH-190-332)の存在下で分散させた。次いで、レゾルシノール0.4g及び3.7%ホルムアルデヒド溶液0.6gを加えた。2.5℃で2.5時間保持すると、粒径6.4μmの粒子が生成された。

例10

単分散レゾルシノール-ホルムアルデヒド粒子の製造

例3から得た4微細な基を有する粒径3.5μmの乾燥粒子0.1gをトルエン50gに立定安定剤(ICI社から得たH-190-332)の存在下で分散させた。次いで、レゾルシノール1.0gと3.7%ホルムアルデヒド溶液

粒子の製造

立定安定剤H-190-332(ICI社)を1重量%含有するトルエンを25mLずつの4つの等量部分に分けた。これら各部分に(1)例2から得た乾燥粒子0.1g、(2)水0.1g、(3)エチレングリコール0.7g及び(4)MDI1.2.4gを割合に分散させた。まず(1)と(2)を混合し、次いで(3)を加え、最後に(4)を加えた。

水とエチレングリコールを含有する分散液の調製、粒子は~20μmまで膨張した。MDIを加えると、粒子はCO₂の発生に起因して著しく膨張した。その粒子表面は破れ、最後に非常に高い表面を付与する粒径2.5μmの粒子を生成させた。

例15

グリンドールからの単分散粒子の製造

例1から得たカスボン酸基を有する粒径2.7μmの乾燥粒子0.1gを攪拌下でグリンドール10mLに分散させた。グリンドールは数分以内に粒子を約9μmまで膨張させた。攪拌を2.5℃で20時間続けると、エポキシ基と粒子上のスルホン酸基との反応から生じるグリンドールの凝縮重合を引起こした。20時間後、混合したグリンドールの粒径6.4μmの粒子が得られた。

例16

低粒子の製造

例1から得た粒径1.8μmの乾燥乾燥された単分散粒子5gの試料をアクリライト製塊に入れ、オーブンで、1000℃においてアルゴン雰囲気下で4時間熱分解した。BET法で測定して約600m²/gの比表面積を有する粒径1.4.5μmの単分散炭素粒子が得られた。これらの粒子は導電性を示した。

【発行日】平成11年（1999）12月14日

【年道号数】

【出願番号】特願平5-502749

【國際特許分類第6版】

COBF 12/08 MJT

8/09 MJD

22/06 MLT

COBL 25/09 LEJ

[F I]

COSF 12/08 MJT

8/09 BUD

22/06 MLT

COBL 25/00 LEJ

學校請示

耳鳴：2 年 4 月 30 日

492 平 凡 的 故 事

1. 事件の来歴

ਅੰਕ-੨੭੪੯

二四五五五五

不特この如く、物計し難し。

Q. 10. $\frac{1}{x^2} = x^{-2}$ $\therefore \frac{d}{dx} x^{-2} = -2x^{-3} = -\frac{2}{x^3}$

1. 2. 3.

電話 一六四一六六 東京市平河町三丁目五番一
番六号 町田 仁 三 三
電話 (二) 二二二五 三三三 (代 表)
代 表 一六四一六六 (印) 十 〇

4. 並行に働く幾つかの法電場の例

2. 市工務局の職制

44: 43

主 持 人 王 德 成

● 重要事項

7. **வினாக்கள்** **பதில்கள்**

[PDF](#)
[HTML](#)
[EPUB](#)
[MOBI](#)
[RTT](#)

[illegible]

② したが、使用法に拘束されるので、用途が広くなく、しかも価格が高くなる。また、用途が狭い場合には、用途に合わない商品。

[illegible]

4. 直鎖型ポリオキサソルホン可能なモノマーの合成 (—SO₂—H⁺) とβ-スルホン酸誘導体である、このモノマーは、α-スルホン酸誘導体と塩基反応の働き、

3. 國家與社會的責任與義務

$$\begin{array}{c} 2 \\ | \\ -\text{N}-\text{R}_2\text{OIT} \\ | \\ 1 \end{array}$$
[illegible][illegible]

6. 硫酸鉄が平晶、イオンを可溶な品からホモジンの懸濁液に溶解したときよくアミノ酸の沈降に於ける鉄の品と相似たの形に配位でホモキソマー一つの形成とあり、結果として配位：一つのイオン：二つの配位分子。

1. 同族母は下級ヴァグナル内エスとの結婚と多量産卵の仕組みを、¹⁰⁰ とせ

P.

[illegible]

- 續 2 -

- [illegible]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.